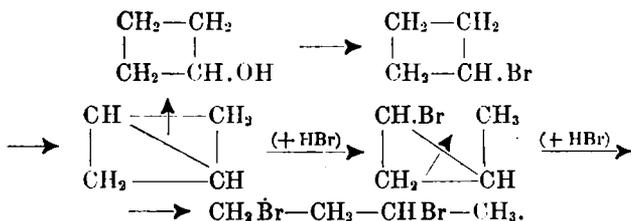


Zugunsten der von uns ausgesprochenen Ansicht dient auch die von Perkin jun.<sup>1)</sup> beobachtete Tatsache — die Umwandlung des Cyclobutanols unter dem Einfluß der Bromwasserstoffsäure in 1.3-Dibrombutan. In dieser Umwandlung mußte als Zwischenphase die Hauptrolle Bicyclobutan spielen, dessen Entstehen nach folgendem Schema natürlich erscheint:



### 683. Carl Bülow und Emil Klemann:

#### Beitrag zur Kenntnis der am Stickstoffatom heterocyclischer Verbindungen hängenden Amidogruppe.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 7. November 1907.)

Die ersten Repräsentanten heterocyclischer Verbindungen mit einer am Ringstickstoff hängenden, phenylierten Amidogruppe haben Knorr und Bülow<sup>2)</sup>, wahrscheinlich aber auch Paal<sup>3)</sup>, im Jahre 1884 aus 1.4-Diketonen und Phenylhydrazin dargestellt.

1900 gewannen Busch und Heinrichs<sup>4)</sup> aus Phenylcarbazid-carbonsäureäthylester durch Alkoholabspaltung Amidourazol: ein fünfgliedriger Heteroring mit einem freien *N*-Amid. Diese Gruppe wurde mit salpetriger Säure behandelt und durch ein Wasserstoffatom ersetzt.

Dieselbe Reaktion beobachteten v. Pechmann und Mills<sup>5)</sup> bei ihrem 1-*N*-Amido-3-brom-2-pyridon-5-carbonsäureäthylester und Fran-

<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. **65**, 961.

<sup>2)</sup> Knorr und Bülow, diese Berichte **17**, 2058 [1884]; Knorr, diese Berichte **18**, 304 und 1568 [1885]; Ann. d. Chem. **236**, 295 [1886].

<sup>3)</sup> Paal, diese Berichte **17**, 914 [1884].

<sup>4)</sup> Busch und Heinrichs, diese Berichte **33**, 460 [1900]; Busch, Festschrift zum Geburtstage des Prinzregenten Luitpold. Erlangen 1901. Chem. Zentralbl. **1901**, I, 936.

<sup>5)</sup> Mills, Dissertation, Tübingen 1901. Angenommen von der Fakultät am 3. August; v. Pechmann und Mills, diese Berichte **37**, 3837 [1904].

zen<sup>1)</sup> beim *μ*-Phenyl-*N*-amido-2.3-naphthylglyoxalin. Auch das 1-*N*-Amido-3.4-triazol, welches vor den Bülow'schen Arbeiten<sup>2)</sup> als *N*-Dihydrotetrazin, Isobisdiazomethin und Trimethintriazimid<sup>3)</sup> bezeichnet worden war, verhält sich so.

In unserer heutigen Arbeit beschäftigen wir uns mit einer eingehenden Untersuchung der *N*-Amidogruppe des 1902 von Bülow beschriebenen 1-*N*-Amido-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon säureesters<sup>4)</sup>.

Wir hatten bereits erwiesen, daß sie sich nach Schotten-Baumann benzoylieren läßt, und daß man sie mit Diacetylbernsteinsäureester zum 1.1-*N-N*-Bis-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon säureester]<sup>5)</sup> zusammensetzen kann. Wir konstatieren weiter, daß sie durch salpetrige Säure herausgeworfen und durch Wasserstoff ersetzt wird, wodurch wir zum Knorr'schen 2.5-Dimethylpyrrol-3.4-dicarbon säureester<sup>6)</sup> gelangten.

Wir dürfen also nun wohl, unter Berücksichtigung des gesamten, zurzeit vorliegenden Materials den folgenden Lehrsatz aufstellen:

Während sich die am **Ringkohlenstoff** carbo- oder heterocyclischer Verbindungen hängende Amidogruppe in saurer Lösung durch Natriumnitrit in die Diazoniumgruppe umwandelt, wird das am **Ringstickstoff** heterocyclischer Komplexe haftende Amid unter korrespondierenden Bedingungen als Stickoxydul abgespalten und durch ein Wasserstoffatom ersetzt.

Außerdem fanden wir, daß die Reaktionsfähigkeit der *N*-Amidogruppe unseres Pyrrolderivates viel geringer ist als die eines primären *C*-Amins oder eines sekundären Hydrazins, und daß ihre basischen Eigenschaften zu keinem besonders charakteristischen Ausdruck gelangen.

Während z. B. sekundäre Hydrazine:  $> N.NH_2$ , welche in ihren Bindungsverhältnissen dem untersuchten *N*-Amidokörper nahe stehen, im allgemeinen sehr leicht mit aromatischen Aldehyden und Ketonen reagieren, kuppelt sich der 1-*N*-Amido-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon säureester mit den ersteren nur bei vielstündigem Kochen in absolut-

<sup>1)</sup> Franzen, Journ. für prakt. Chem. [2] **73**, 545 [1906].

<sup>2)</sup> Bülow, diese Berichte **39**, 2618 und 4106 [1906].

<sup>3)</sup> Hantzsch und Silberrad, diese Berichte **33**, 58 [1900]; Ruhemann und Merriman, Chem. Zentralbl. **1906**, I, 243, 473 und Proc. Chem. Soc. **21**, 258; Journ. Chem. Soc. **87**, 1768; Curtius, Darapsky und Müller, diese Berichte **40**, 815 [1907].

<sup>4)</sup> Bülow, diese Berichte **35**, 4311 [1902].

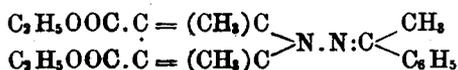
<sup>5)</sup> Bülow und Sautermeister, diese Berichte **38**, 2369 [1905].

<sup>6)</sup> Knorr, diese Berichte **18**, 1558 [1885].

**alkoholischer Lösung.** Wir konnten auf diese Weise Benzaldehyd und sein *p*-Oxyderivat mit unserem Amin zu den entsprechenden Benzylidenen kondensieren.

Mit den aliphatischen Aldehyden: Form- und Acetaldehyd erhielten wir keine hydrazonartigen Produkte.

Noch erheblich schwerer als mit Benzaldehyd reagiert die *N*-Amidogruppe unseres Pyrrolabkömmlings mit Ketonen. Acetophenon gab zwar bei tagelangem Erhitzen in absolut-alkoholischer Lösung ein der Formel



entsprechendes Kondensationsprodukt; zu keinen befriedigenden Endresultaten gelangten wir indessen, als wir Benzophenon, Michler'sches Keton, Acetessigester, Acetondicarbonsäure und Alloxan mit ihr zu verkuppeln versuchten. Mit Aceton läßt sich dagegen wiederum eine Kombination herstellen, jedoch nur, wenn man die Komponenten im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt.

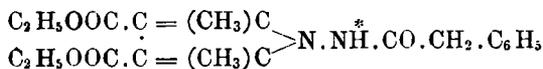
Eine diesbezügliche Regel kann man aus den vorliegenden Beobachtungen mit irgendwelcher Sicherheit noch nicht ableiten.

Während die beiden bis dahin bekannten Acylderivate des *N*-Amidodimethylpyrroldicarbonsäureesters mit Hilfe der Schotten-Baumannschen Reaktion und unter Anwendung von Benzoyl- und Phenylacetylchlorid dargestellt worden waren, konnten wir den *N*-Formylamido-dimethylpyrrol-dicarbonsäureester durch direkte Einwirkung wasserfreier Ameisensäure auf unser Ausgangsmaterial gewinnen. Zum gleichen Präparat gelangt man, wenn man Formylhydrazid mit Diacetbernsteinsäureester in eisessigsaurer Lösung kombiniert.

Partielle Verseifung von *N*-Acylamido-dimethylpyrroldicarbonsäureestern wurde bisher noch nicht beobachtet. Behandelt man die eben erwähnte Formylverbindung mit mäßig konzentrierter Kalilauge bei Zimmertemperatur, so läßt sich die Operation so leiten, daß nur die eine der beiden Oxäthylgruppen abgespalten wird.

Die acylierten *N*-Amidodimethylpyrroldicarbonsäureester zeigen alle schwach saure Eigenschaften, da sie selbst von ganz verdünnten Laugen aufgenommen und aus diesen Lösungen durch überschüssig eingeleitete Kohlensäure unverändert wieder abgeschieden werden. Diese Eigenschaft verdanken sie dem Imidwasserstoff.

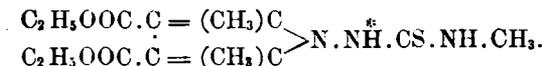
Methyliert man z.B. den *N*-Phenylacetylamido-dimethylpyrrol-dicarbon säureester<sup>1)</sup>:



mittels Dimethylsulfat, so verliert das neue Präparat die charakteristische Eigentümlichkeit der Muttersubstanz: es wird alkaliunlöslich.

Schon früher haben Bülow und Sautermeister<sup>2)</sup> gefunden, daß sich der *N*-Amidopyrrolester unter geeigneten Experimentalbedingungen mit Phenylsenföhl zum *N*-Phenylthioharnstoff-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon säureester] zusammenlegen läßt, eine Verbindung, die man auch direkt synthetisieren kann durch Kondensation von Phenylthiosemicarbazid mit Diacetbernsteinsäureester.

Wir übertrugen diese Reaktion auf Senföle mit Methyl-, Allyl- und Naphthylgruppen und gewannen so die *N*-Methyl-, *N*-Allyl-, *N*-Naphthylthioharnstoff-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon säureester]. Auch in diesen Verbindungen ist das Imidwasserstoffatom H\* der Träger der sauren Eigenschaften:



Primäre Kohlenstoffamine liefern unter geeigneten Verhältnissen mit Schwefelkohlenstoff disubstituierte, symmetrische Thioharnstoffe. Unser *N*-Amin reagierte nicht in analoger Weise, selbst als wir nach der Methode von Hegershoff zur Reaktionsflüssigkeit Schwefel hinzufügten<sup>3)</sup>. Das Ausgangsmaterial wurde unverändert zurückgewonnen.

Sekundäre Hydrazide lassen sich mit Quecksilberoxyd zu Tetrazonen oxydieren<sup>4)</sup>; die entsprechende Reaktion ließ sich nicht verwirklichen, als wir anstatt jener unseren *N*-Amidoester anwandten. Auch ein Versuch, das Pyrrolderivat in kalter, konzentriertschwefelsaurer Lösung mit Mangansuperoxyd zum Azokörper zu oxydieren, führte nicht zum gewünschten Ziel.

Diese experimentellen Ergebnisse stimmen im großen und ganzen überein mit den entsprechenden Versuchen, die Franzen mit seinem *N*-Amidoglyoxalinkörper anstellte.

<sup>1)</sup> Bülow, diese Berichte **35**, 4320 [1902].

<sup>2)</sup> Bülow und Sautermeister, diese Berichte **39**, 647 [1906].

<sup>3)</sup> Hegershoff, diese Berichte **32**, 2245 [1899].

<sup>4)</sup> Michaelis und Philips, Ann. d. Chem. **252**, 281.

## Experimenteller Teil.

Einwirkung von salpetriger Säure auf *N*-Amido-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon säurediäthylester.

Das Ausgangsmaterial, der *N*-Amido-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon säureester, wurde genau nach der von Bülow<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift, die beste Ausbeuten liefert, hergestellt, und das zu den folgenden Versuchen angewandte Material gereinigt durch einmaliges Umkrystallisieren des Rohproduktes aus verdünntem Alkohol.

4 g des Esters wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und zur Solution, unter guter Außenkühlung, ganz langsam 5 ccm 20-prozentiger Natriumnitritlösung hinzugegeben. Während sich Gas in reichlicher Menge entwickelt, beginnt die Ausscheidung einer krystallinischen Substanz. Alsdann versetzt man das Reaktionsgemisch mit weiteren 3 ccm Essigsäure und mit soviel Natriumnitrit, bis freie salpetrige Säure auftritt, die durch Jodkalium-Stärkepapier nachgewiesen wird.

Man läßt das Ganze noch eine halbe Stunde lang stehen, saugt nun den Niederschlag ab und verdünnt das gelbliche Filtrat mit der vierfachen Menge Wasser. Die dadurch bewirkte Ausfällung war identisch mit der ersten. Die Gesamtmenge des im Vakuum getrockneten Präparates betrug 3.1 g, d. h. 82% der theoretisch möglichen Ausbeute. Für die Verbrennung wurde die Substanz zweimal aus einem Gemisch von Ligroin mit wenig Benzol umkrystallisiert. Sie bildet dann große, glänzende Nadeln vom Schmp. 97°, die sich in den gebräuchlichen organischen Solvenzien, mit Ausnahme von Ligroin, leicht lösen und auch in allen sonstigen physikalischen und chemischen Eigenschaften vollkommen mit dem Knorr'schen Dimethylpyrroldicarbon säureester übereinstimmen, der zum Zwecke direkten Vergleiches, nach den Angaben des Erfinders<sup>2)</sup>, aus Diacetylbernsteinsäureester und Ammoniak in essigsaurer Lösung dargestellt worden war.

Die Analysen bestätigen die Umwandlung des *N*-Amido-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon säureesters in 2.5-Dimethylpyrrol-3.4-dicarbon säureester durch Behandlung mit salpetriger Säure in essigsaurer Lösung.

0.1624 g Sbst.: 0.3593 g CO<sub>2</sub>, 0.1050 g H<sub>2</sub>O. — 0.1840 g Sbst.: 9.8 ccm N (21.2°, 723 mm). — 0.1899 g Sbst.: 10.2 ccm (20°, 722 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 60.25, H 7.11, N 5.86.

Gef. » 60.34, » 7.23, » 5.88, 5.95.

<sup>1)</sup> Bülow, diese Berichte 85, 4314 [1902].

<sup>2)</sup> Knorr, diese Berichte 18, 1558 [1885].

## Kondensation mit aromatischen Aldehyden.

*N*-Benzyliden-amido-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon-  
säureester.

*N*-Amido-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonensäureester liefert mit Benzaldehyd unter Wasseraustritt sowohl in essigsaurer als auch in alkoholischer Lösung ein Kondensationsprodukt, indessen muß man, zur Erzielung guter Ausbeuten, die Komponenten in den geeigneten Lösungsmitteln mehrere Stunden am Rückflußkühler erhitzen. In reinster Form wird die neue Verbindung nach folgender Vorschrift dargestellt:

5.1 g *N*-Amido-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonensäureester werden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit 2.1 g Benzaldehyd 8 Stunden lang rückfließend gekocht. Nach dem Erkalten verdünnt man die Reaktionsflüssigkeit mit nur soviel Wasser, bis die nächsten Tropfen bleibende Trübung hervorrufen würden. Die sich dann im Laufe der Zeit abscheidende Kupplung ist zunächst ölig, erstarrt aber bald zu farblosen, prismatischen Krystallen.

Der rohe *N*-Benzyliden-amido-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonensäureester wurde zur völligen Reinigung für die Analyse mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute 5 g = 74% der Theorie. Er schmilzt bei 49° und ist in den meisten gebräuchlichen organischen Solvenzien, mit Ausnahme von Ligroin, leicht löslich.

0.1567 g Sbst.: 0.3839 g CO<sub>2</sub>, 0.0920 g H<sub>2</sub>O. — 0.1601 g Sbst.: 11.4 ccm N (15.4°, 732 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 66.6, H 6.5, N 8.2.

Gef. » 66.8, » 6.5, » 8.1.

Spaltung des *N*-Benzyliden-amido-2.5-dimethylpyrrol-  
dicarbonensäureesters.

Kocht man die Benzylidenverbindung mit verdünnter Essigsäure, so spaltet sich wieder Benzaldehyd ab. Sorgt man dafür, daß letzterer aus der Reaktionsflüssigkeit durch Dampfdestillation entfernt wird, so ist die Zerlegung eine totale. Der abgetriebene Aldehyd wurde als Benzalazin gefällt. Im Destillationsrückstand befindet sich der nicht flüchtige *N*-Amido-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonensäureester.

*N*-*p*-Oxybenzyliden-amido-2.5-dimethylpyrrol-  
3.4-dicarbonensäureester.

Dieser Körper wird auf die gleiche Weise hergestellt wie die nichtsubstituierte Benzylidenverbindung. Auch hier ist langandauerndes Erhitzen mit einem Überschuß des Aldehyds nötig, um befriedigende Ausbeuten zu erhalten.

3.2 g *N*-Amido-dimethylpyrrol-dicarbonensäureester und 1.6 g *p*-Oxybenzaldehyd wurden in 15 ccm absolutem Alkohol gelöst und 8 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten

schieden sich aus der Reaktionsflüssigkeit 3 g des Kondensationsproduktes in krystallinischer Form aus, entsprechend 67 % der Theorie.

Der *N-p*-Oxybenzyliden-amido-dimethylpyrrol-dicarbon säureester ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, etwas schwieriger in Äther und Benzol und sehr schwer oder kaum in Ligroin und Wasser. Sein Schmelzpunkt liegt bei 154°. Für die Analyse wurde ein Präparat wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0.1715 g Sbst.: 0.3975 g CO<sub>2</sub>, 0.0955 g H<sub>2</sub>O. — 0.1225 g Sbst.: 8.7 ccm N (16°, 740 mm). — 0.1540 g Sbst.: 11 ccm N (17°, 740 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 63.6, H 6.2, N 7.84.

Gef. > 63.2, > 6.2, > 8.17, 8.19.

Kondensation mit aliphatischen und aromatischen Ketonen.

*N*-Dimethylmethyl-en-amido-2.5-dimethylpyrrol-  
3.4-dicarbon säureester.

Als *N*-Amido-dimethylpyrrol-dicarbon säureester in überschüssigem Aceton gelöst und mehrere Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt wurde, zeigte es sich, daß die Komponenten unverändert geblieben waren. Dasselbe ist der Fall, wenn man absoluten Alkohol als Verdünnungsmittel hinzufügt und das Gemisch 8 Stunden kochen läßt. Die Verkupplung unter Wasserabspaltung trat dagegen ein, als wir folgendermaßen verfahren:

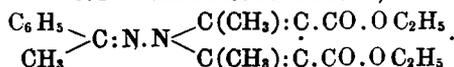
3 g des *N*-Amidopyrroldicarbonesters wurden mit 10 ccm Aceton (mit oder ohne Zusatz von 5 ccm absol. Alkohol) im Bombenrohr 10 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Verdunstenlassen des Acetonüberschusses hinterblieb ein Öl, das in einer Kältemischung zwar erstarrte, bei Zimmertemperatur indessen alsbald wieder die flüssige Form annahm. Unterwirft man es der fraktionierten Destillation, so geht die Hauptmenge bei einem Druck von 40 mm zwischen 120 und 150° über. Das Destillat zeigt bläuliche Fluorescenz. Es wurde nochmals bei 60 mm fraktioniert und das zwischen 247—253° Übergangende gesondert aufgefangen. Auch nach monatelangem Aufbewahren zeigte das Öl noch keine Neigung zur Krystallisation.

0.1863 g Sbst.: 0.4151 g CO<sub>2</sub>, 0.1223 g H<sub>2</sub>O. — 0.1584 g Sbst.: 0.3524 g CO<sub>2</sub>, 0.1048 g H<sub>2</sub>O. — 0.2779 g Sbst.: 23.9 ccm N (18.4°, 738 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 61.18, H 7.54, N 9.55.

Gef. > 60.77, 60.68, > 7.34, 7.40, > 9.78.

*N*-Phenyl-methyl-methyl-en-amido-2.5-dimethylpyrrol-  
3.4-dicarbon säureester,



Aquimolekulare Mengen von Acetophenon und Pyrrolester für sich allein reagieren nicht mit einander. Die Reaktion trat indessen ein, wenn man

Keton im Überschuß anwendet und folgendermaßen arbeitet: 5.1 g des Amidodimethylpyrroldicarbonsäureesters und 5 g Acetophenon — Theorie 2.4 g — wurden mit 10 ccm absolutem Alkohol 18 Stdn. lang am Rückflußkühler zum gelinden Sieden erhitzt. Läßt man das Reaktionsgemisch dann erkalten und längere Zeit im Eisschrank stehen, so scheiden sich nach und nach 5 g, d. h. 70 % der theoretisch möglichen Menge, des Kondensationsproduktes aus.

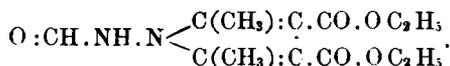
Die Verbindung ist leicht und unzersetzt löslich in reinem Aceton, in Äther und Benzol, etwas weniger in absolutem Alkohol und schwieriger in Ligroin. Aus letzterem umkrystallisiert, erhielt man den *N*-Methylphenylmethylenamido-2.5-dimethyl-3.4-dicarbonsäureester in schönen, glänzenden Tafeln vom Schmp. 111—112°.

Für die Analyse mußte das Rohmaterial 5—6-mal aus Ligroin umkrystallisiert werden, da anderenfalls die Werte bei der Stickstoffbestimmung zu niedrig ausfallen.

0.1468 g Sbst.: 0.3631 g CO<sub>2</sub>, 0.0929 g H<sub>2</sub>O. — 0.2146 g Sbst.: 0.5275 g CO<sub>2</sub>, 0.1302 g H<sub>2</sub>O. — 0.2555 g Sbst.: 17.3 ccm N (23.6°, 738 mm). — 0.1648 g Sbst.: 11 ccm N (22.3°, 740 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 67.40, H 6.70, N 7.90.  
Gef. » 67.46, 67.04, » 7.08, 6.79, » 7.57, 7.51.

*N*-Formylamido-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonsäureester,



5 g *N*-Amidodimethylpyrroldicarbonsäureester wurden mit 20 ccm wasserfreier Ameisensäure auf dem Wasserbade, in einem Kölbchen mit eingeschliffenem Steigrohr, dessen oberes Ende mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen war, 2 Stdn. lang erwärmt. Im Laufe dieser Zeit nahm die Flüssigkeit allmählich eine rötlichgelbe Farbe an. Versetzt man sie, nach dem Erkaltenlassen, mit genügend Wasser, so scheidet sich das Formylierungsprodukt in gefärbten Nadeln aus, die man reinigt, indem man ihre verdünnt-alkoholische Lösung mit Tierkohle kocht. Ausgefällt wurden 3.8 g, d. h. 70 % der Theorie.

Für die Analyse mußte die Substanz, welche bei der Verbrennung, trotzdem sie mehrmals aus Benzol umkrystallisiert worden war, doch zunächst noch zu hohe Stickstoffwerte geliefert hatte, in möglichst wenig 2-prozentiger, kalter Natronlauge gelöst und durch Einleiten von Kohlendioxyd wieder ausgefällt werden. Als wir diesen Niederschlag, nach dem Trocknen im Exsiccator, abermals aus Benzol umlöst, erhielten wir Nadeln, die scharf bei 139° schmelzen.

Ganz dasselbe Präparat gewannen wir, als wir Formhydrazid · O:CH.NH.NH<sub>2</sub>, auf Diacetbernsteinsäureester einwirken ließen.

Das erstere stellten wir dar nach den Angaben von Curtius, Schöfer und Schwann<sup>1)</sup>. Als wird dann 3.5 g desselben mit 15 g Diacetbernsteinsäureester, gelöst in 50 ccm absoluten Alkohols, 2 Stdn. am Rückflußkühler zum gelinden Sieden erhitzten, schied sich der *N*-Formylamido-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonensäureester in schmalen, einseitig zugespitzten Prismen aus. Auch das auf diesem abweichenden Wege erhaltene Produkt mußte zur völligen Reinigung zunächst in verdünnter Natronlauge gelöst und daraus durch Kohlensäure gefällt werden. Ausbeute: 11 g = 70 % der Theorie.

0.1595 g Sbst.: 0.3225 g CO<sub>2</sub>, 0.0940 g H<sub>2</sub>O. — 0.2095 g Sbst.: 0.4225 g CO<sub>2</sub>, 0.1252 g H<sub>2</sub>O. — 0.1749 g Sbst.: 0.3553 g CO<sub>2</sub>, 0.1030 g H<sub>2</sub>O. — 0.1562 g Sbst.: 14.8 ccm N (18°, 725 mm): — 0.2520 g Sbst.: 23.2 ccm N (20°, 750 mm).



Ber. C 55.28,

H 6.43,

N 10.0.

Gef. > 55.14, 55.00, 55.40, > 6.59, 6.69, 6.59, > 10.6, 10.6.

#### Partielle Verseifung des *N*-Formylamido-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonensäureesters.

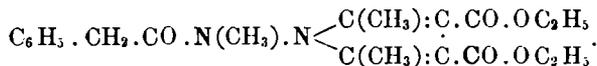
Wir lösten 1 g der Formylverbindung in 30 ccm 10-prozentiger Kälilauge und ließen diese Lösung so lange bei Zimmertemperatur stehen, bis aus einer Probe durch Einleiten von Kohlendioxyd nichts mehr ausgeschieden werden konnte. Dieser Zeitpunkt trat nach 3—4 Tagen ein. Dann macht man die alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Salzsäure schwach sauer — da ein größerer Überschuß der letzteren auf das Verseifungsprodukt zersetzend einwirkt — und schüttelt sie wiederholt mit viel Äther aus. Die nach dem Trocknen und Abdunsten des Äthers zurückbleibende Substanz schmolz zwischen 130° und 135°. Durch öfteres Umkrystallisieren aus Benzol und geringen Mengen Alkohol steigt der Zersetzungspunkt der Verbindung auf 150°. Die Analyse ergab, daß aus einem Molekül des Pyrroldicarbonensäureesters ein Molekül Alkohol abgespalten worden war. Der *N*-Formylamido-2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonensäuremonoäthylester wird von verdünntem Ammoniak und auch von Natriumbicarbonatlösung aufgenommen — ein Beweis für das Vorhandensein einer freien Carboxylgruppe. Kocht man die ammoniakalische Solution der Ester-säure bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches, so gibt die rückständige Lösung mit den verschiedenen Schwermetallsalzen Niederschläge.

<sup>1)</sup> Curtius, Schöfer und Schwann, Journ. für prakt. Chem. [2] 51, 181.

0.1842 g Sbst.: 0.3511 g CO<sub>2</sub>, 0.0987 g H<sub>2</sub>O. — 0.1937 g Sbst.: 19 ccm N (13°, 736 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 51.93, H 5.55, N 11.05.  
Gef. » 51.98, » 5.99, » 11.34.

*N*-Phenylacetyl-methyl-amido-2.5-dimethylpyrrol-  
3.4-dicarbon säureester,



Um das saure Imidwasserstoffatom des von Bülow<sup>1)</sup> dargestellten *N*-Phenylacetylamidodimethylpyrroldicarbon säureesters durch Methyl zu ersetzen, verfahren wir folgendermaßen: 5 g der genannten Verbindung wurden in 120 ccm 5-prozentiger, kalter Kalilauge gelöst und ganz langsam und unter heftigem Schütteln immer aufs neue kleine Mengen Dimethylsulfat eingetragen, bis der entstandene Niederschlag sich nicht mehr zu vermehren schien. Selbstverständlich muß die Reaktionsflüssigkeit auch am Ende der Operation noch Curcumapapier bräunen. Dann saugt man das Ausgeschiedene ab, wäscht es zunächst mit 2-prozentiger Kalilauge und nun mit Wasser völlig aus. Ausbeute an Rohprodukt 4.5 g.

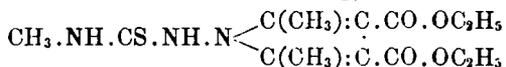
Der *N*-[Phenylacetyl]-methylamido-dimethylpyrroldicarbon säureester ist, im Gegensatz zum nicht methylierten Ausgangsmaterial, in verdünnten Alkalilaugen unlöslich. Er ist dagegen leicht löslich in Aceton, Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Äther und schwieriger in Ligroin. Aus diesem Lösungsmittel wurde das Präparat für die Analyse umkrystallisiert und so in aggregierten Prismen oder in großen Tafeln vom Schmp. 82° erhalten.

0.1380 g Sbst.: 0.3290 g CO<sub>2</sub>, 0.0805 g H<sub>2</sub>O. — 0.1593 g Sbst.: 10.6 ccm N (15.8°, 751 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 65.23, H 6.78, N 7.30.  
Gef. » 65.00, » 6.53, » 7.77.

Produkte der Einwirkung von Senfölen auf *N*-Amido-  
dimethylpyrrol-dicarbon säureester.

*N*-Monomethylthioharnstoff-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon säureester],



0.9 g Methylsenföl und 3.2 g *N*-Amidodimethylpyrroldicarbon säureester wurden in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst und 5½ Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach zwei-

<sup>1)</sup> Bülow, diese Berichte 35, 4320 [1902].

tägigem Stehen hatten sich 0.8 g des Methylharnstoffderivates vom Schmp. 188° abgeschieden. Die Mutterlauge wurde nochmals 8½ Stunden rückfließend gekocht. Darauf krystallisierten 0.6 g des Additionsproduktes aus. Um die Reaktion zu beschleunigen, fügten wir zum Filtrat 1 g Methylsenföf und erwärmten 10 Stunden lang. Über Nacht setzten sich 1.3 g des neuen Körpers ab, und endlich erhielten wir durch nochmaliges Siedenlassen dieses letzten Filtrates 0.3 g, so daß die Gesamtausbeute 3 g = 74 % der Theorie betrug. Als wir das Rohprodukt zweimal aus Benzol unter Zusatz von wenig absolutem Alkohol umkrystallisierten, war das Präparat analysenrein. Es schmolz nunmehr bei 193—194°.

Der *N*-Monomethylthioharnstoff-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon-säureester] löst sich in Äthylalkohol, besonders beim Erwärmen, desgleichen in Eisessig ziemlich leicht, viel schwerer in Methylalkohol und Benzol, am schwierigsten aber in Ligroin.

0.1469 g Sbst.: 0.2758 g CO<sub>2</sub>, 0.0893 g H<sub>2</sub>O. — 0.1641 g Sbst.: 19 ccm N (20°, 740 mm). — 0.1216 g Sbst.: 0.0858 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 51.3, H 6.5, N 12.9, S 9.8.

Gef. » 51.2, » 6.8, » 13.1, » 9.7.

*N*-Allylthioharnstoff-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbon-säureester],



Erhitzt man 3.7 g *N*-Amidodimethylpyrroldicarbon-säureester, 2 g käufliches Allylsenföf (ca. 93 % C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.NCS enthaltend) und 10 ccm absoluten Alkohol 10 Stunden lang am Rückflußkühler zum Sieden, so scheiden sich beim Stehenlassen 4.4 g des neuen Thioharnstoffderivates, entsprechend etwa 70 % der Theorie, aus.

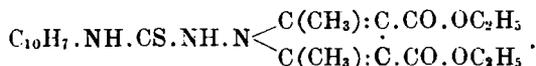
Der *N*-Allylthioharnstoff-[dimethylpyrroldicarbon-säureester] löst sich leicht in Aceton, etwas weniger gut in Alkohol und Äther; er ist schwer löslich in Benzol und unlöslich in Ligroin und Wasser. Verdünnte Natronlauge nimmt ihn leicht auf; überschüssig eingeleitete Kohlensäure scheidet ihn wieder unverändert aus. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol kann man ein analysenreines Präparat, dessen Schmelzpunkt bei 192° liegt, gewinnen.

0.1420 g Sbst.: 0.2835 g CO<sub>2</sub>, 0.0835 g H<sub>2</sub>O. — 0.1690 g Sbst.: 18.4 ccm N (16.6°, 732 mm). — 0.2015 g Sbst.: 0.1336 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 54.33, H 6.56, N 11.92, S 9.07.

Gef. » 54.45, » 6.58, » 12.36, » 9.14.

*N*- $\alpha$ -Naphthylthioharnstoff-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonensäureester],



Das zu diesem Versuch benutzte Naphthylsenföl wurde nach A. W. v. Hofmanns Methode aus  $\alpha$ -Naphthylamin und Schwefelkohlenstoff dargestellt. Dabei zeigte sich, daß das Senföl, welches aus dem zunächst gebildeten Naphthylthioharnstoff durch Einwirkung von Phosphorsäure gebildet worden war, am vorteilhaftesten durch überhitzten Wasserdampf abgeblasen wird.

Erhitzt man molekulare Mengen Naphthylsenföl (8.3 g) und *N*-Amidodimethylpyrroldicarbonensäureester (3.2 g) mit absolutem Alkohol (65 ccm) 9 Stunden lang am Rückflußkühler, so scheiden sich aus dem Reaktionsgemisch innerhalb 24 Stunden 2.9 g des Thioharnstoffderivates ab. Verwendet man dagegen, unter sonst gleichen experimentellen Bedingungen, das Doppelte des Senföls, so steigt die Ausbeute an unserem Additionsprodukt auf 70 % der Theorie.

Der ausgeschiedene *N*- $\alpha$ -Naphthylthioharnstoff-[2.5-dimethylpyrrol-3.4-dicarbonensäureester] ist leicht löslich in Äthyl-, Methylalkohol und in Eisessig, weit schwerer in Äther und Benzol und schwierig in Ligroin. Zur Analyse wurde das Präparat aus Benzol, dem eine geringe Menge absoluten Alkohols zugesetzt worden war, umkrystallisiert. Die reine Verbindung schmilzt unter Gelbfärbung bei 183°.

0.1299 g Stbst.: 0.2973 g CO<sub>2</sub>, 0.0707 g H<sub>2</sub>O. — 0.2210 g Stbst.: 18.8 ccm N (15°, 739 mm). — 0.1911 g Stbst.: 0.0994 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>S. Ber. C 62.8, H 5.7, N 9.6, S 7.3.  
Gef. » 62.4, » 6.1, » 9.8, » 7.1.

#### 684. Hans und Astrid Euler: Alkohole und Harzsäuren im Blattfirnis von *Alnus glutinosa*.

[Aus dem Laboratorium für Allgemeine und Organische Chemie der Hochschule Stockholm.]

(Eingegangen am 21. November 1907.)

Die Blattwache oder nicht benutzbaren Bestandteile der Blattcuticula sind im allgemeinen ihrer chemischen Natur nach wenig erforscht. Étard isolierte zwar aus Blattwachsen zahlreiche, von ihm als Phytosterine bezeichnete Stoffe<sup>1)</sup>, welche indessen meist alipha-

<sup>1)</sup> Compt. rend. **114**, 231 und 364 und: La Biochimie et les Chlorophylles, Paris.